

PATENT
0171-1030P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: YAMAGUCHI, Hiromasa et al Conf.:
Appl. No.: NEW Group:
Filed: October 23, 2003 Examiner:
For: CURABLE COMPOSITIONS

L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

October 23, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

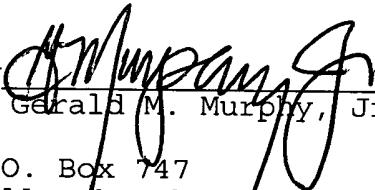
<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-311087	October 25, 2002

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 
Gerald M. Murphy, Jr., #28,977

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

GMM/smt
0171-1030P

Attachment(s)

(Rev. 09/30/03)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

YAMAGUCHI et al
October 23, 2003
BSKB, LLP
703.205.8000
0171-1030 P
10f 1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年10月25日

出願番号

Application Number:

特願2002-311087

[ST.10/C]:

[JP2002-311087]

出願人

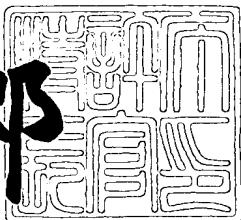
Applicant(s):

信越化学工業株式会社

2003年 2月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3009625

【書類名】 特許願

【整理番号】 14420

【提出日】 平成14年10月25日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C08L 83/07

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内

【氏名】 山口 博正

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内

【氏名】 塩野 巳喜男

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

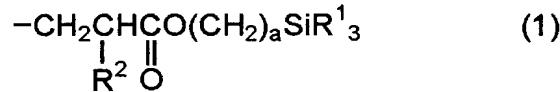
【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬化性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 1分子中に2個以上のアルケニル基を有するポリフルオロジアルケニル化合物
 (B) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有する含フッ素オルガノハイドロジェンポリシロキサン
 (C) 白金族化合物
 (D) 疎水性シリカ粉末
 (E) 1分子中に、ケイ素原子に結合した水素原子とケイ素原子に結合した下記一般式(1)

【化1】

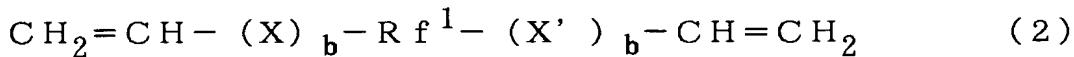


(式中、 R^1 は炭素数1~4のアルコキシ基又は炭素数1~4のアルキル基、 R^2 は水素原子又はメチル基、 a は2~10の整数を示す。)

で表される有機基とを有するオルガノシロキサン

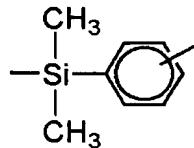
を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】 (A) 成分が、下記一般式(2)：



[式中、Xは、式： $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{Y}-\text{NR}^3-$
 $\text{CO}-$ (式中、Yは式： $-\text{CH}_2-$ 又は式：

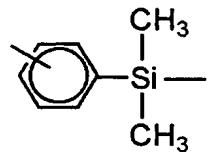
【化2】



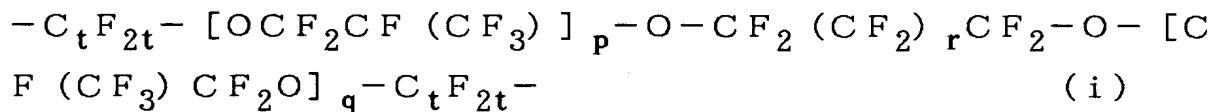
で表される二価の基であり、 R^3 は、水素原子又は置換もしくは非置換の一価炭化水素基である。) で表される二価の基であり、X'は、式： $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{CO}-\text{NR}^3-$ Y' (式中、Y'は、式： $-\text{CH}_2-$

CH_2 —又は式：

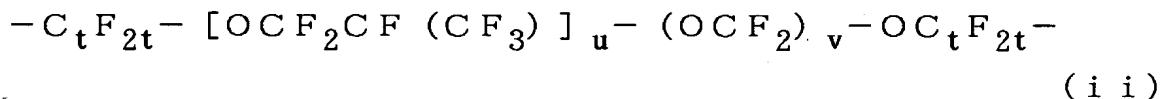
【化3】



で表される二価の基であり、 R^3 は上記と同じである。) で表される二価の基であり、 b は独立に0又は1であり、 Rf^1 は、下記一般式(i)：



(式中、 p 及び q は1~150の整数であって、かつ、 p と q の和の平均は2~200である。また、 r は0~6の整数、 t は2又は3である。)、又は、下記一般式(ii)：



(式中、 u は1~200の整数、 v は1~50の整数である。また、 t は上記と同じである。) で表される二価の基である。]

で表される分岐を有するポリフルオロジアルケニル化合物である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】 (B) 成分の含フッ素オルガノハイドロジェンポリシロキサンが、1分子中に1個以上の1価のパーフルオロアルキル基、1価のパーフルオロオキシアルキル基、2価のパーフルオロアルキレン基、又は2価のパーフルオロオキシアルキレン基を有するものである請求項1又は2記載の硬化性組成物。

【請求項4】 (E) 成分のオルガノシロキサンが、さらに炭素原子を介してケイ素原子に結合した1価のパーフルオロアルキル基又は1価のパーフルオロオキシアルキル基を1個以上有するものであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、低温特性、低透湿性、電気特性に優れ、かつ比較的低温かつ短時間の加熱によって金属やプラスチック等幅広い種類の基材に対する良好な接着性を有する硬化物を与えることができる硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、アルケニル基とヒドロシリル基との付加反応を利用した硬化性含フッ素エラストマー組成物は公知であり、さらに第3成分として、ヒドロシリル基とエポキシ基及び／又はトリアルコキシシリル基を有するオルガノポリシロキサンを添加することにより、自己接着性を付与した組成物が提案されている（特開平9-95615号公報）。当該組成物は、短時間の加熱により硬化させることができ、得られた硬化物は、耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、低温特性、低透湿性、電気特性に優れているので、これらの特性が要求される各種工業分野の接着用途に使用される。

【0003】

しかしながら、該組成物は、加熱硬化時に比較的高温（150℃）を必要とするため、各種基材に対して接着するものの、高温で変形、変色するような樹脂製の被着体に対してはその用途が限定されていた。特に、寸法安定性を要求される用途や熱に弱い素子を搭載した電気・電子部品などには適用することができなかった。そこで、耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、低温特性、低透湿性、電気特性に優れ、かつ比較的低温で硬化する硬化性組成物の出現が望まれていた。

【0004】

【特許文献1】

特開平9-95615号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑みなされたもので、耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、低温特性、低透湿性、電気特性に優れ、かつ比較的低温かつ短時間の加熱によって金属やプラスチック等幅広い種類の基材に対する良好な接着性を有する硬化物を与

えることができる硬化性組成物を得ることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

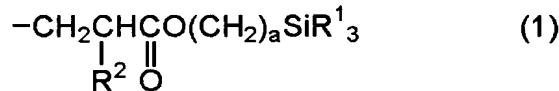
本発明者は、上記目的を達成するため銳意検討した結果、ポリフルオロジアルケニル化合物、含フッ素オルガノハイドロジェンポリシロキサン、白金族化合物、及び疎水性シリカ粉末、並びにケイ素原子に結合した水素原子とケイ素原子に結合した特定の有機基とを有するオルガノシロキサンを含有する硬化性組成物が、上記目的を達成できることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0007】

従って、本発明は、

- (A) 1分子中に2個以上のアルケニル基を有するポリフルオロジアルケニル化合物
- (B) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有する含フッ素オルガノハイドロジェンポリシロキサン
- (C) 白金族化合物
- (D) 疎水性シリカ粉末
- (E) 1分子中に、ケイ素原子に結合した水素原子とケイ素原子に結合した下記一般式(1)

【化4】



(式中、R¹は炭素数1～4のアルコキシ基又は炭素数1～4のアルキル基、R²は水素原子又はメチル基、aは2～10の整数を示す。)

で表される有機基とを有するオルガノシロキサンを含有することを特徴とする硬化性組成物を提供する。

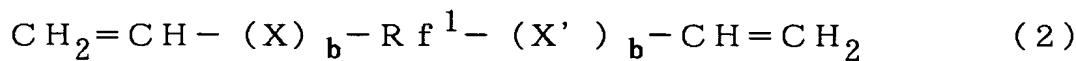
【0008】

以下、本発明につきさらに詳しく説明する。

〔(A) 成分〕

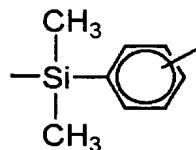
本発明の(A)成分は、1分子中に2個以上のアルケニル基を有するポリフル

オロジアルケニル化合物であり、下記一般式（2）で表されるものが好ましい。



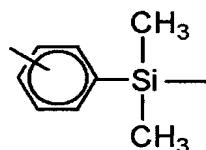
[式中、Xは、式： $-CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2OCH_2-$ 又は $-Y-NR^3-$ $CO-$ （式中、Yは式： $-CH_2-$ 又は式：

【化5】

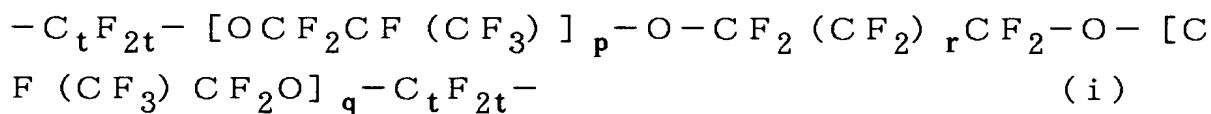


で表される二価の基であり、 R^3 は、水素原子又は置換もしくは非置換の一価炭化水素基である。) で表される二価の基であり、 X' は、式： $-CH_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2OCH_2-$ 又は $-CO-NR^3-$ Y' –（式中、 Y' は、式： $-CH_2-$ 又は式：

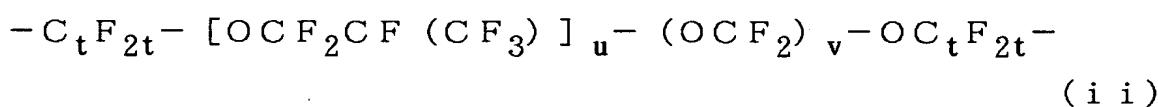
【化6】



で表される二価の基であり、 R^3 は上記と同じである。) で表される二価の基であり、 b は独立に0又は1であり、 Rf^1 は、下記一般式（i）：



（式中、 p 及び q は1～150の整数であって、かつ、 p と q の和の平均は2～200である。また、 r は0～6の整数、 t は1、2又は3である。）、又は、下記一般式（ii）：



（式中、 u は1～200の整数、 v は1～50の整数である。また、 t は上記と同じである。）で表される二価の基である。】

【0009】

ここで、 R^3 としては、水素原子以外の場合、炭素数1～12、特に1～10

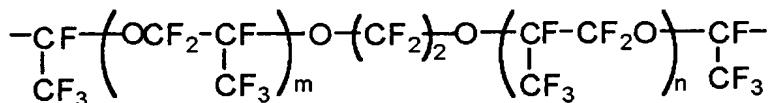
のものが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基などや、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素等のハロゲン原子で置換した置換一価炭化水素基などが挙げられる。

【0010】

Rf¹基の具体例としては、例えば、下記の3つのものが挙げられる。好ましくは1番目の式の構造の二価の基である。

【0011】

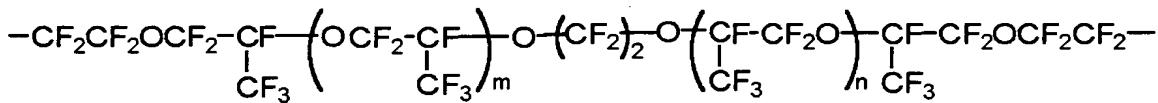
【化7】



(式中、m及びnは1以上の整数、m+n(平均)=2~200である。)

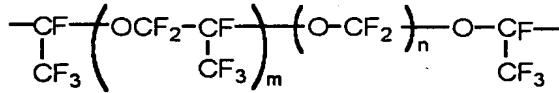
【0012】

【化8】



(式中、m及びnは1以上の整数、m+n(平均)=2~200である。)

【化9】



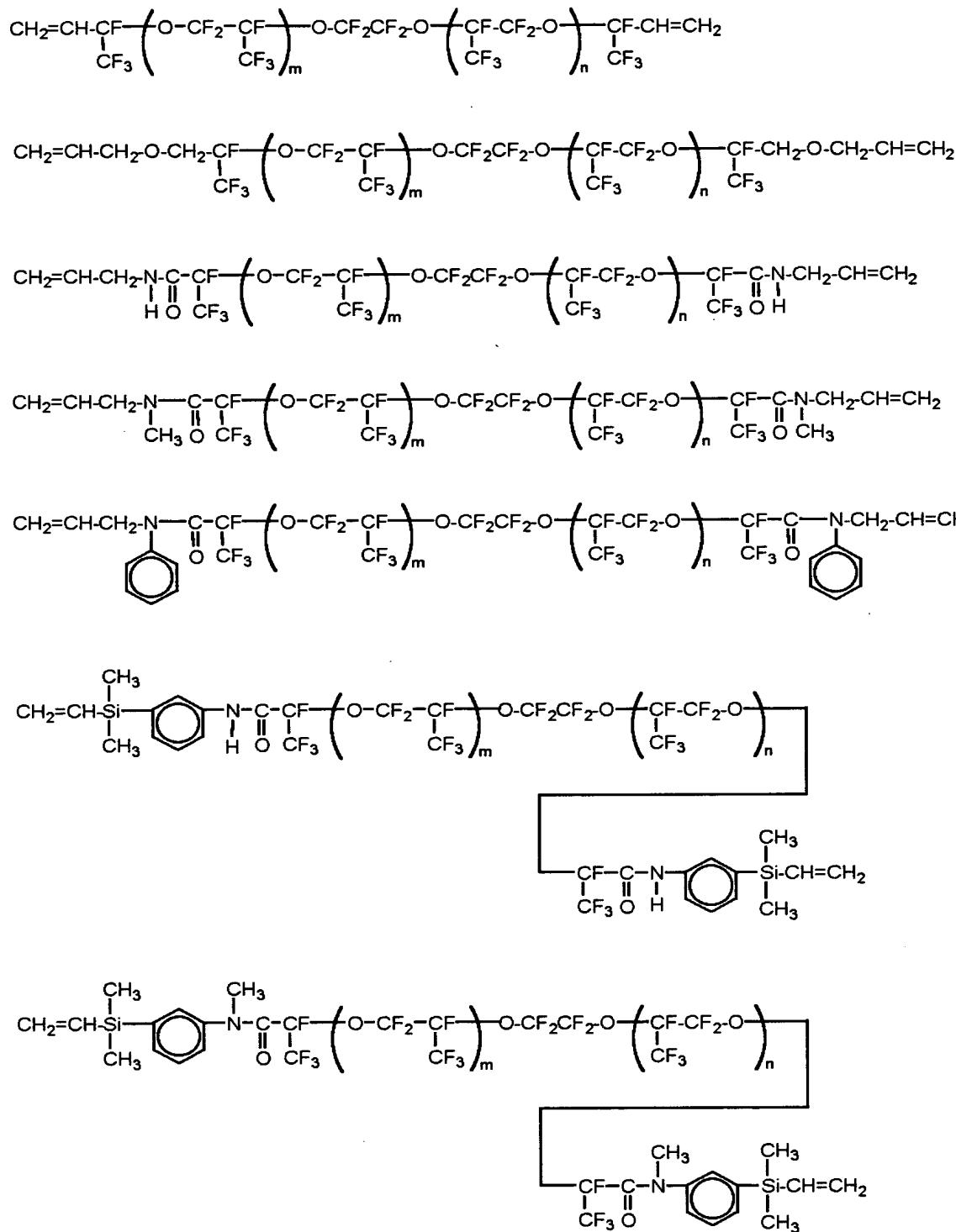
(式中、mは1~200の整数、nは1~50の整数である。)

【0013】

次に、上記一般式(2)で表されるポリフルオロジアルケニル化合物の具体例としては、例えば、下記のものが挙げられる。

【0014】

【化10】



(式中、m及びnは1以上の整数、m+n(平均)=2~200である。)

【0015】

なお、上記一般式(2)のポリフルオロジアルケニル化合物の粘度(23℃)

は、5～100, 000 MPa・s、より好ましくは200～20, 000 MPa・s、更に好ましくは1, 000～10, 000 MPa・sの範囲内にあることが、本組成物を注型、ポッティング、コーティング、含浸又は密着等に使用する際に、硬化においても適当な物理的特性を有しているので望ましい。当該粘度範囲内で、用途に応じて最も適切な粘度を選択することができる。

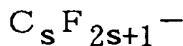
【0016】

〔(B) 成分〕

(B) 成分は、1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有する含フッ素オルガノハイドロジェンポリシロキサンである。本発明の(B)成分は、上記(A)成分の架橋剤ないし鎖長延長剤として機能するものであり、また、(A)成分との相溶性、分散性、硬化後の均一性等の観点から、1分子中に1個以上の1価のパーフルオロアルキル基、1価のパーフルオロオキシアルキル基、2価のパーフルオロアルキレン基又は2価のパーフルオロオキシアルキレン基等のフッ素含有基を有するものが好ましい。

【0017】

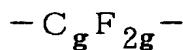
このフッ素含有基としては、例えば、下記一般式で表されるもの等を挙げることができる。



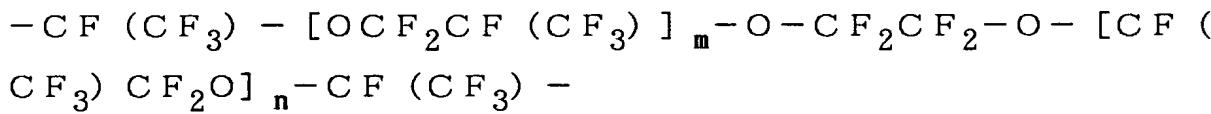
(式中、sは1～20、好ましくは2～10の整数である。)



(式中、n'は2～200、好ましくは2～100の整数、tは上記と同じ。)



(式中、gは1～20、好ましくは2～10の整数である。)



(式中、m及びnは1以上の整数、m+n(平均)=2～200、好ましくは2～100の整数である。)

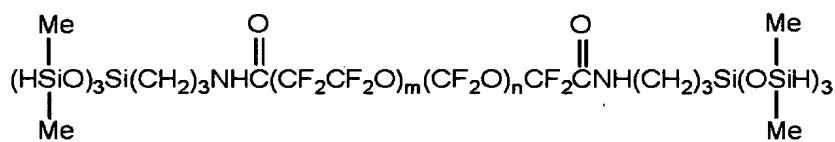
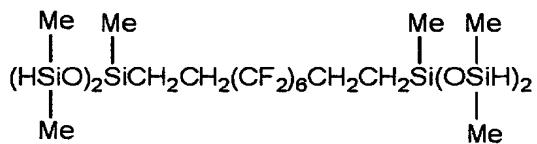
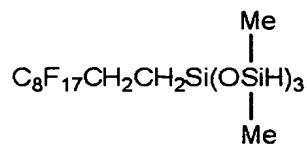
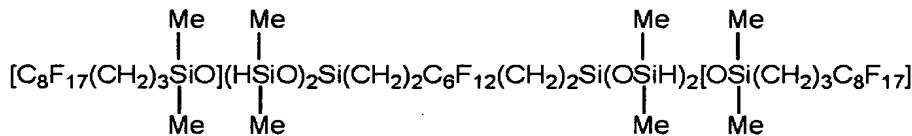
【0018】

このようなフッ素含有基を有する(B)成分としては、例えば下記の化合物が

挙げられる。なお、これらの化合物は、1種単独でも2種以上併用して用いてもよい。また、下記式において、Meはメチル基、Phはフェニル基を示す。

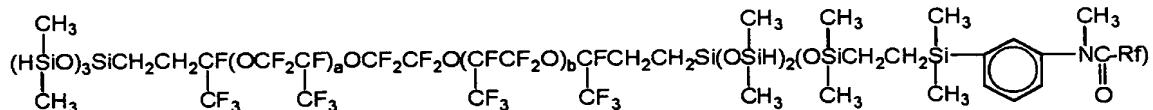
【0019】

【化11】

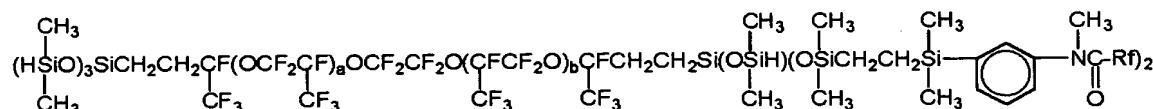
 $\bar{m}=10, \bar{n}=6$ 

【0020】

【化 1 2】

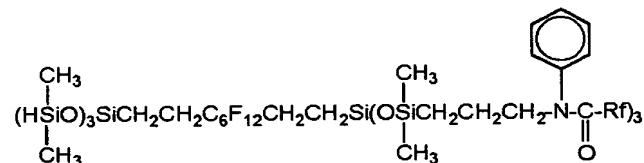


$\overline{a+b}=3$, $Rf : F-(CF(CF_3)CF_2O)_n-CF-$ $\overline{n}=24$
 $a=1.2$, $b=1.2$ CF_3 CF_3



$$\overline{a+b} = 2, \quad Rf : F-(CFCF_2O)_n-CF- \quad \overline{n} = 50$$

$\begin{array}{c} CF_3 \\ | \\ CFCF_2O \\ | \\ CF_3 \end{array}$

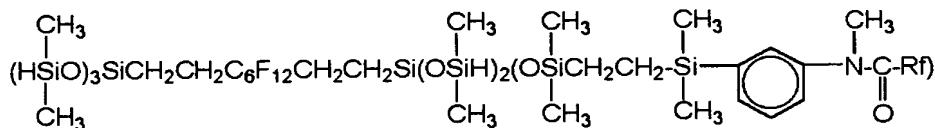


$$\text{Rf : F-(CFCF}_2\text{O)}_n\text{-CF-} \quad \overline{n}=30$$



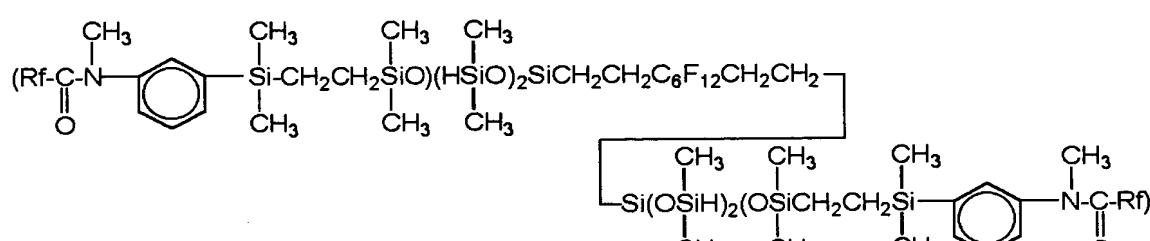
[0 0 2 1]

【化 1 3】



$$\text{Rf : F-(CFCF}_2\text{O)}_n\text{-CF-} \quad \overline{n}=24$$

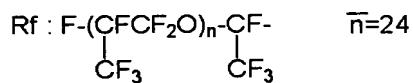
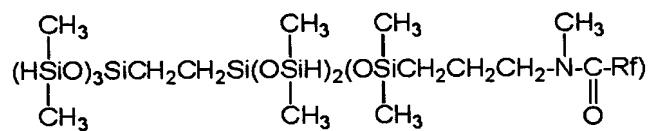
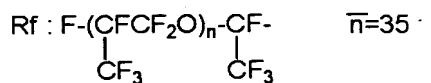
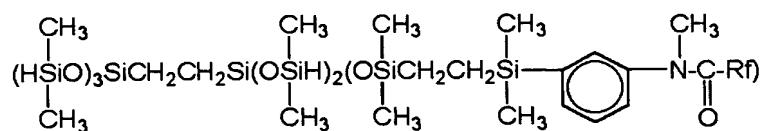
$\text{CF}_3 \qquad \qquad \text{CF}_3$



$$Rf : F-(CFCF_2O)_n-CF- \quad \overline{n}=24$$

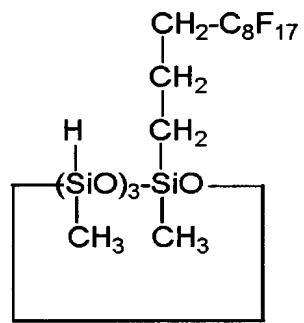
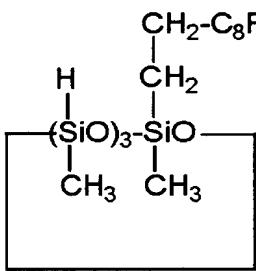
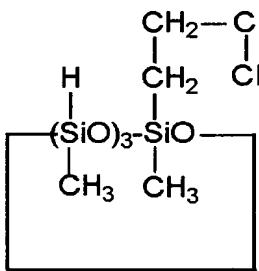
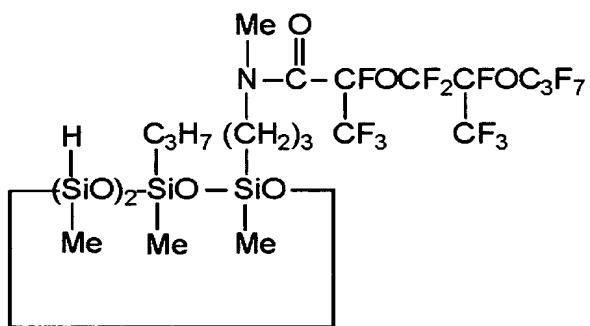
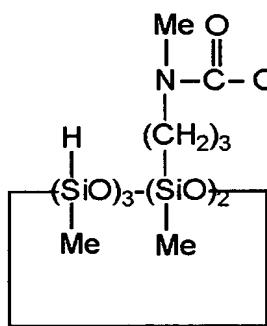
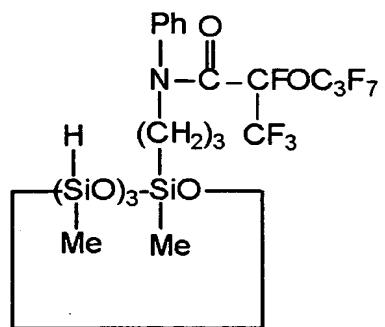
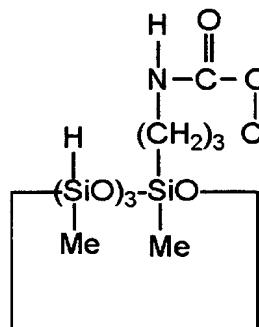
[0022]

【化14】



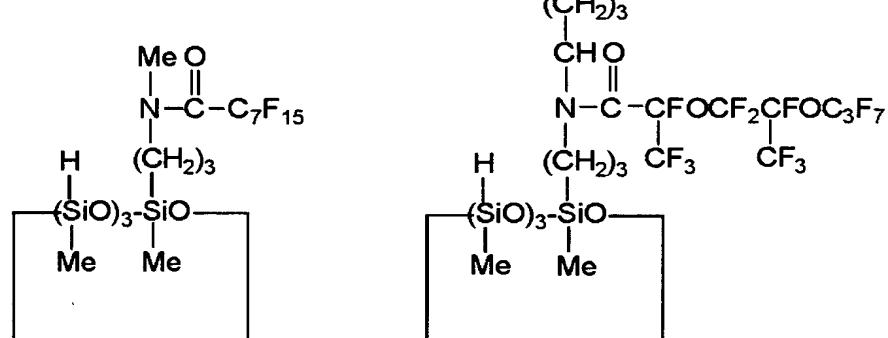
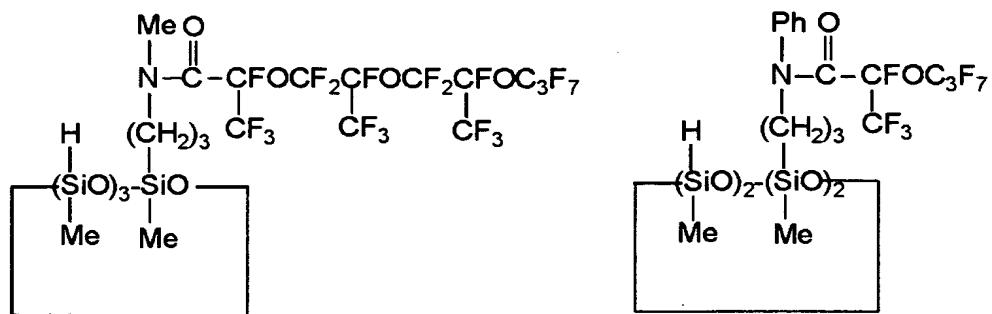
【0023】

【化15】



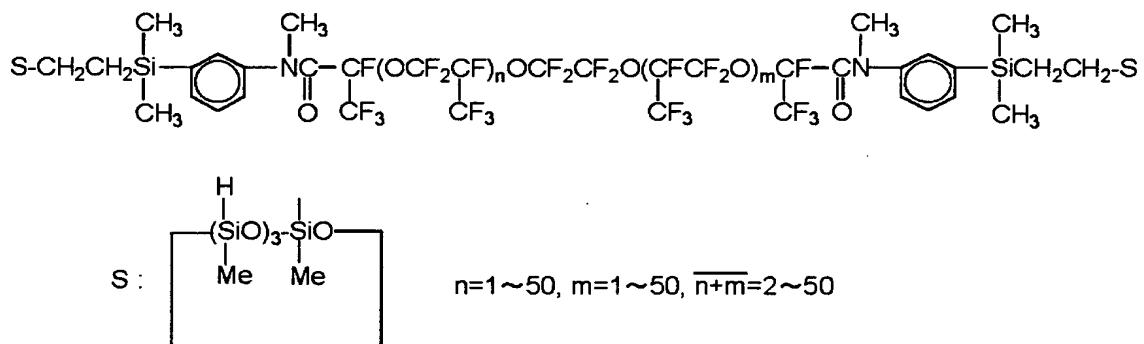
【0024】

【化16】



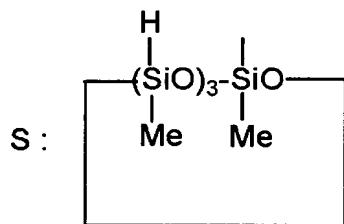
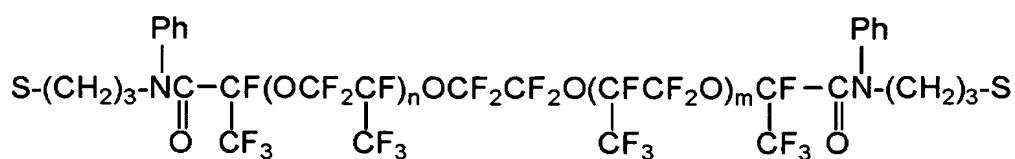
【0025】

【化17】



【0026】

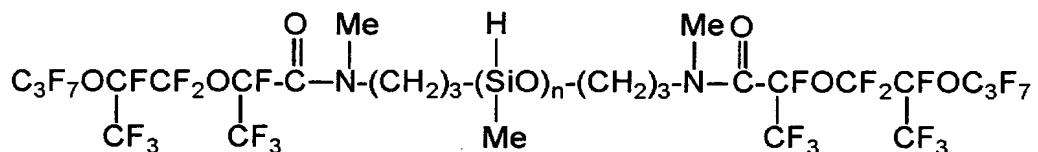
【化 1 8】



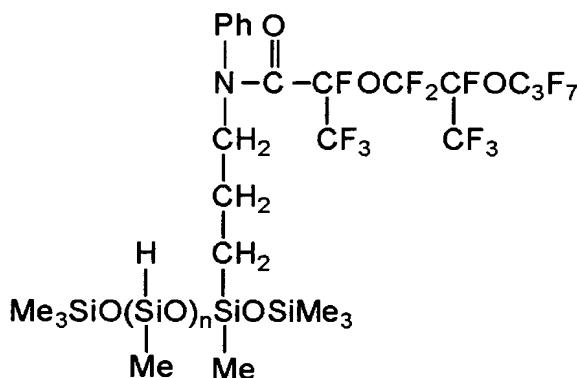
$n=1 \sim 50, m=1 \sim 50, \overline{n+m}=2 \sim 50$

【0027】

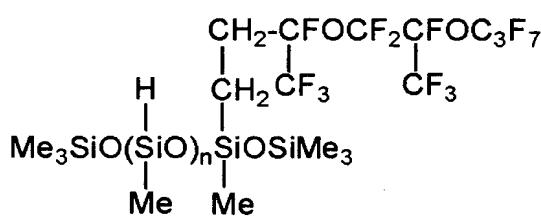
【化 19】



$\bar{n}=3 \sim 50$



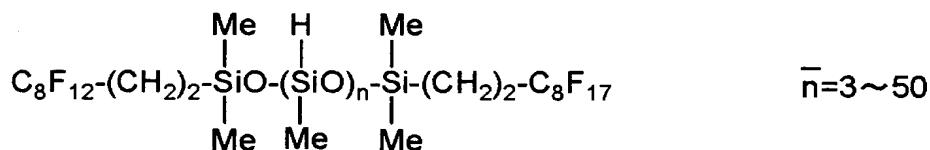
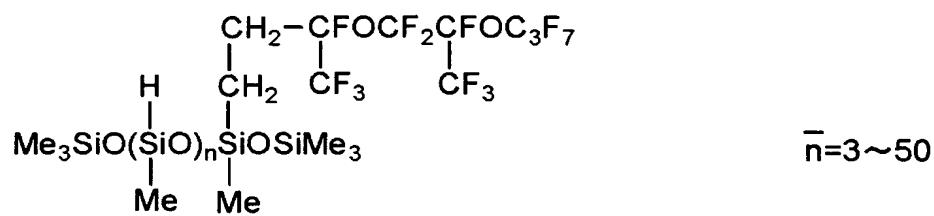
$\bar{n}=3 \sim 50$



$\bar{n} \approx 3 \sim 50$

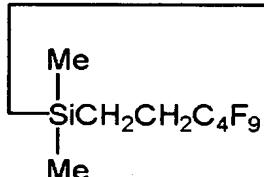
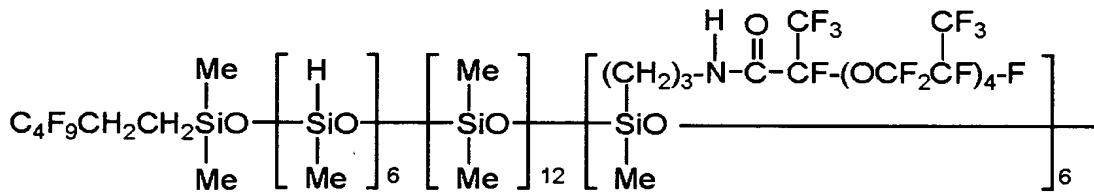
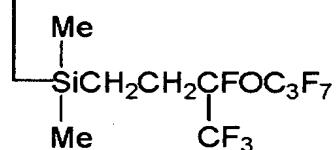
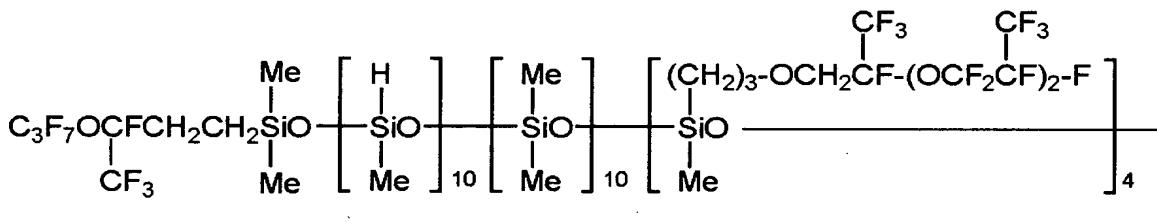
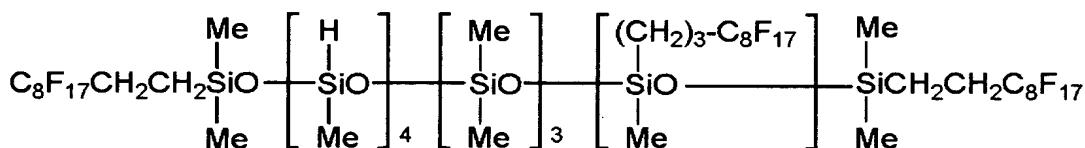
【0028】

【化20】



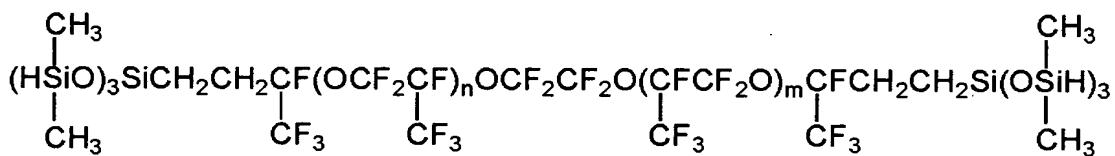
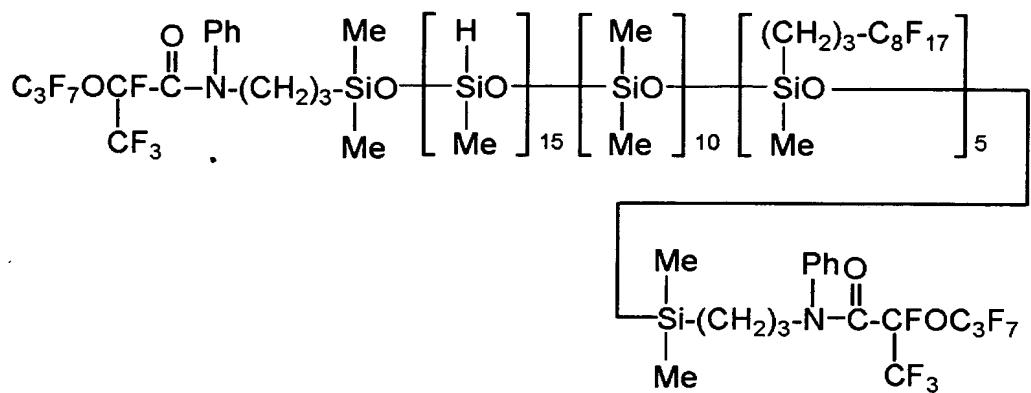
【0029】

【化21】



【0030】

【化22】

 $n=1 \sim 50, m=1 \sim 50, \overline{n+m}=2 \sim 50$

【0031】

上記（B）成分の配合量は、（A）成分を硬化する有効量であり、特に本組成物中の上記（A）成分が有するアルケニル基の合計の1モルに対し、（B）成分のヒドロシリル基（Si-H基）が好ましくは0.5～3モル、より好ましくは0.8～2モルとなる量である。ヒドロシリル基（Si-H基）が少なすぎると、架橋度合が不十分となる結果、硬化物が得られない場合があり、また、多すぎると硬化時に発泡してしまう場合がある。

【0032】

〔（C）成分〕

本発明の（C）成分の白金族化合物は、（A）成分中のアルケニル基と（B）成分中のヒドロシリル基との付加反応を促進する触媒である。この白金族金属触媒としては、入手が比較的容易である点から、白金化合物がよく用いられる。該白金化合物としては、例えば、塩化白金酸；塩化白金酸とエチレンなどのオレフィン、アルコール、ビニルシロキサン等との錯体；及びシリカ、アルミナ、カーボン等に担持された金属白金を挙げることができる。白金化合物以外の白金族金

属触媒としては、ロジウム、ルテニウム、イリジウム及びパラジウム系化合物、例えば、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_12$ 、 $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 等を例示することができる。なお、前記式中、 Ph はフェニル基である。

【0033】

(C) 成分の使用量は、触媒量でよいが、例えば(A)及び(B)成分の合計量100部に対して0.1~500 ppm(白金族金属換算)を配合するが好ましい。

【0034】

〔(D) 成分〕

本発明の(D)成分は、疎水性シリカ粉末であり、本発明の組成物から得られる硬化物に適切な物理的強度を付与すると同時に、後述する(E)成分のオルガノシロキサンを組成物中に均一に分散させる作用を有するものである。この(D)成分の疎水性シリカ粉末は、シリコーンゴム用充填材として公知のBET比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に $50\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ の微粉末シリカであることが好ましい。BET比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満だと本発明の目的を達成し難い場合がある。また、微粉末シリカとしては煙霧質シリカ、沈降性シリカ、コロイドシリカ、シリカエロゲル等が例示される。これらの中で煙霧質シリカが最も好ましい。また、上記微粉末シリカはその表面を疎水化処理することが好ましいが、疎水化処理剤としてはオルガノクロロシラン、オルガノジシラザン、環状オルガノポリシラザン、線状オルガノポリシロキサン等が例示されるが、これらの中ではオルガノクロロシラン、オルガノジシラザン、環状オルガノポリシラザンが好ましい。

【0035】

この(D)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対し、0.5~40重量部、特に1.0~30重量部の範囲であることが好ましい。配合量が0.5重量部未満の場合には、得られる硬化物の物理的特性が低下し、かつ接着性が不安定になる場合がある。一方、40重量部を超えると得られる組成物の流動性が悪くなり、得られる組成物の物理的強度も低下する場合がある。

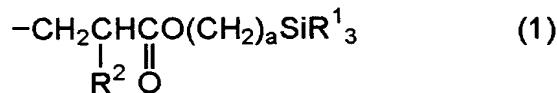
【0036】

〔(E) 成分〕

本発明の(E)成分であるオルガノシロキサンは、1分子中に、ケイ素原子に結合した水素原子と、ケイ素原子に結合した下記一般式(1)

【0037】

【化23】



(式中、 R^1 は炭素数1~4のアルコキシ基又は炭素数1~4のアルキル基、 R^2 は水素原子又はメチル基、 a は2~10の整数を示す。)

で表されるトリアルコキシ基又はトリアルキル基を有する有機基とを持つオルガノシロキサンであり、これを配合することによって本発明の組成物に、比較的低温の硬化温度で自己接着性を十分に発現させるためのものである。

【0038】

上記一般式中、 R^1 は炭素数1~4のアルコキシ基又は炭素数1~4のアルキル基であり、炭素数1~4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、炭素数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基などのアルキル基などが挙げられる。この中ではメトキシ基が好ましい。また、 R^2 は水素原子又はメチル基であり、水素原子が好ましく、 a は2~10の整数であり、2又は3がより好ましい。

【0039】

これらのオルガノシロキサンは、1分子中にケイ素原子に結合した水素原子(Si-H基)を3個以上有するオルガノハイドロジエンポリシロキサンにアクリロイル基又はメタクリロイル基とトリアルコキシ(トリアルキル)シリル基とを含有する化合物、さらに必要により脂肪族不飽和基とペーフルオロアルキル基又はペーフルオロオキシアルキル基とを含有する化合物を、常法に従って部分付加反応させることにより得ることができる。なお、上記アクリロイル基又はメタクリロイル基と脂肪族不飽和基の数の和は、Si-H基の数より少ない必要がある

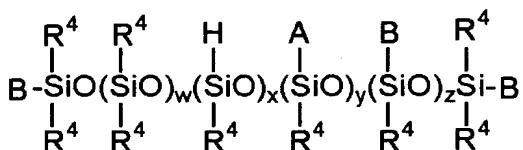
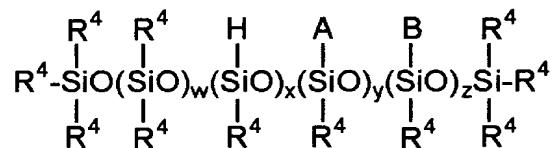
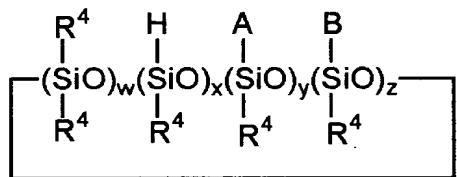
【0040】

本発明におけるこのオルガノシロキサンの製造に際しては、反応終了後に目的物質を単離してもよいが、未反応物及び付加反応触媒を除去しただけの混合物を使用することもできる。

【0041】

本発明のオルガノシロキサンのシロキサンの骨格は、環状、鎖状、分岐状などのいずれでもよく、またこれらの混合形態でもよい。本発明のオルガノシロキサンとしては、下記平均組成式で表わされるものを用いることができる。

【化24】



(上記一般式中、 R^4 は置換又は非置換の一価炭化水素基であり、A、Bは下記に示す。wは $0 \leq w \leq 100$ 、xは $1 \leq x \leq 100$ 、yは $1 \leq y \leq 100$ 、zは $0 \leq z \leq 100$ を示す。)

【0042】

R^4 の置換又は非置換の一価炭化水素基としては、炭素数1～12、特に1～10のものが好ましく、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基などや

、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素等のハロゲン原子で置換した置換一価炭化水素基などが挙げられ、この中で特にメチル基が好ましい。

【0043】

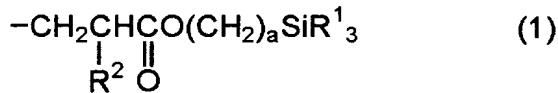
wは $0 \leq w \leq 20$ が好ましく、xは $1 \leq x \leq 20$ が好ましく、yは $1 \leq y \leq 20$ が好ましく、zは $1 \leq z \leq 20$ が好ましく、 $3 \leq w + x + y + z \leq 50$ が好ましい。

【0044】

Aは下記一般式(1)で表される有機基である。

【0045】

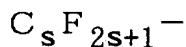
【化25】



(式中、R¹、R²及びaは上記と同じ。)

【0046】

Bは、炭素原子を介してケイ素原子に結合した1価のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロオキシアルキル基を示す。1価のパーフルオロアルキル基又はパーフルオロオキシアルキル基の例としては、例えば、下記一般式で表されるもの等を挙げることができる。



(式中、sは上記と同じ。)



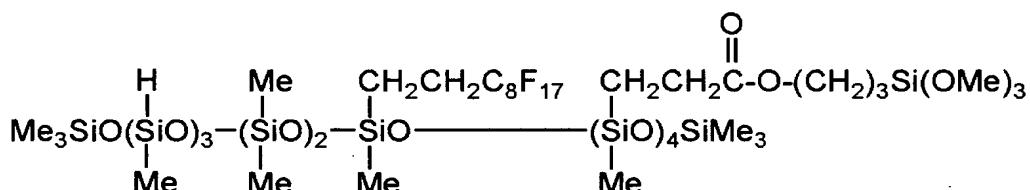
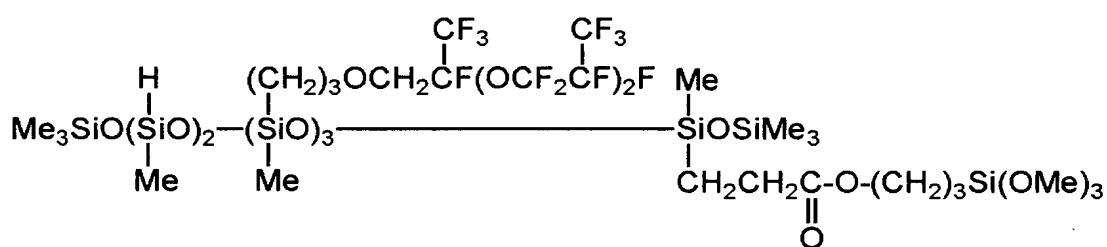
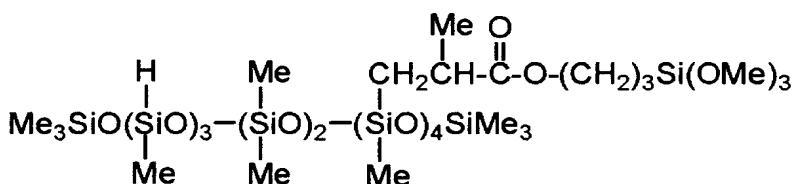
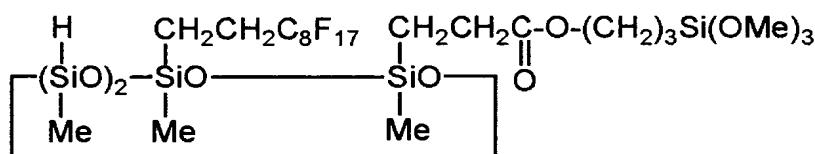
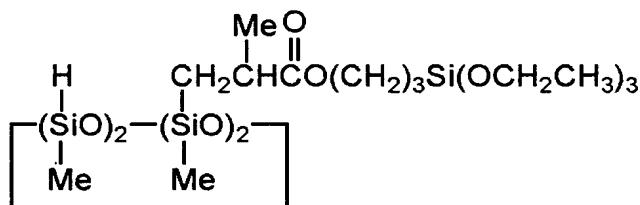
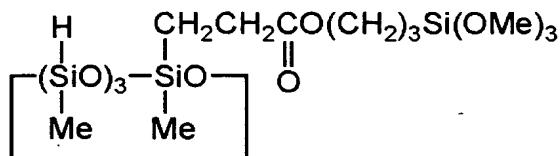
(式中、n'、tは上記と同じ。)

【0047】

(E)成分として用いられるオルガノシロキサンとしては、具体的には下記の構造式で示されるものが例示される。なお、これらの化合物は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。なお、Meはメチル基である。

【0048】

【化26】



【0049】

(E) 成分の配合量は、(A) 成分 100 重量部に対し、0.1～2.0 重量部、好ましくは 0.3～1.0 重量部の範囲である。0.1 重量部未満の場合には十分な接着力が得られない場合があり、2.0 重量部を超えると得られる硬化物の物

理的特性が低下し、また硬化性を阻害する場合がある。

【0050】

[その他の成分]

本発明の組成物においては、上記の(A)～(E)成分以外にも、可塑剤、粘度調節剤、可撓性付与剤、ヒドロシリル化反応触媒の制御剤、無機質充填剤、接着促進剤、(E)成分以外の接着助剤、シランカップリング剤等の各種配合剤を添加することができる。これら配合剤の配合量は、本発明の目的を損なわない範囲、及び組成物の特性及び硬化物の物性を損なわない限りにおいて任意である。

【0051】

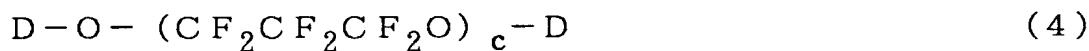
可塑剤、粘度調節剤、可撓性付与剤として、下記一般式(3)で表されるポリフルオロモノアルケニル化合物及び／又は下記一般式(4)、(5)で表される直鎖状ポリフルオロ化合物を併用することができる。



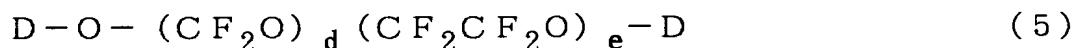
[式中、X'及びbは上記と同じであり、R_f^2は、下記一般式(i i i)]



(式中、tは上記と同じである。fは1～200、好ましくは1～150の整数であり、かつ、上記(A)成分のR_f^1基に関するp+q(平均)及びrの和、並びにu及びvの和のいずれの和よりも小さい。)



(式中、Dは式: C_{s'}F_{2s'+1}-(s'は1～3)で示される基であり、cは1～200の整数であり、かつ、前記(A)成分のR_f^1基に関するp+q(平均)及びrの和、並びにu及びvの和のいずれの和よりも小さい。)



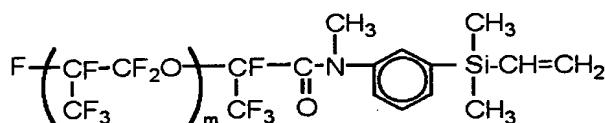
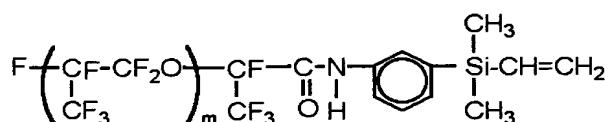
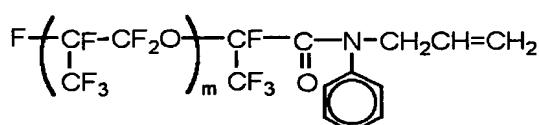
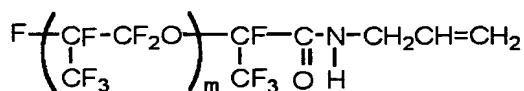
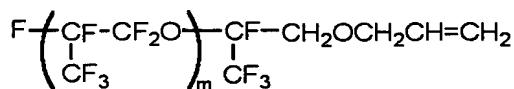
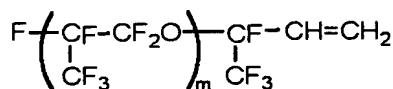
(式中、Dは上記と同じであり、d及びeはそれぞれ1～200の整数であり、かつ、dとeの和は、前記(A)成分のR_f^1基に関するp+q(平均)及びrの和、並びにu及びvの和のいずれかの和以下である。)

【0052】

上記一般式(3)で表されるポリフルオロモノアルケニル化合物の具体例としては、下記式で表されるものが挙げられる。なお、下記式中のmは、上記一般式

(3) の要件を満たすものである。)

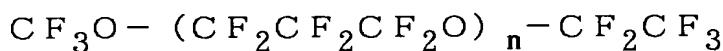
【化27】



$m=1 \sim 200$

【0053】

上記一般式(4)、(5)で表される直鎖状ポリフルオロ化合物の具体例としては、例えば、下記のものが挙げられる（なお、下記n又はnとmの和は、上記一般式(4)、(5)の要件を満足するものである。）。



($m+n=1 \sim 200$ 、 $m=1 \sim 200$ 、 $n=1 \sim 200$)

【0054】

上記一般式(3)～(5)のポリフルオロ化合物の配合量は、本組成物中の上記一般式(2)のポリフルオロジアルケニル化合物100重量部に対して1～3

00重量部、好ましくは50～250重量部である。また、粘度(23℃)は、ポリフルオロジアルケニル化合物と同様に、5～100,000mPa・sの範囲であることが望ましい。

【0055】

また、ヒドロシリル化反応触媒の制御剤として、例えば1-エチル-1-ヒドロキシシクロヘキサン、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、3-メチル-1-ペンテン-3-オール、フェニルブチノールなどのアセチレンアルコールや、3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン、トリアリルイソシアヌレート等、あるいはポリビニルシロキサン化合物、有機リン化合物等が挙げられ、その添加により硬化反応性と保存安定性を適度に保つことができる。

【0056】

無機質充填剤として、例えば石英粉末、溶融石英粉末、珪藻土、炭酸カルシウム等の補強性又は準補強性充填剤、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック、アルミン酸コバルト等の無機顔料、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック、酸化セリウム、水酸化セリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸マンガン等の耐熱向上剤、アルミナ、窒化硼素、炭化珪素、金属粉末等の熱伝導性付与剤、カーボンブラック、銀粉末、導電性亜鉛華等の導電性付与剤等を添加することができる。

【0057】

また、カルボン酸無水物、チタン酸エステル等の接着促進剤、(E)成分以外の接着助剤及び／又はシランカップリング剤を添加することができる。

【0058】

【硬化性組成物】

本発明の硬化性組成物は、上記した(A)～(E)成分とその他の任意成分とをプラネタリーミキサー、三本ロール等の混合装置を使用して単純に混合することによって製造することができる。

【0059】

製造された硬化性組成物は、(A)成分のポリフルオロジアルケニル化合物の

官能基、(C)成分の触媒の種類により室温硬化も可能であるが、硬化を促進するためには加熱することがよく、特に各種基材に対して良好な接着性を発揮させるためには60℃以上、好ましくは100～200℃にて数分～数時間程度の時間で硬化させることが好ましい。

【0060】

なお、本発明の硬化性組成物を使用するに当たり、その用途、目的に応じて該組成物を適当なフッ素系溶剤、例えば1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、フロリナート(3M社製)等に所望の濃度に溶解して使用してもよい。

【0061】

本発明の硬化性組成物は、熱に弱い樹脂製の自動車部品、電気・電子部品などの接着剤として有用である。例えば、自動車の制御系に使用される各種圧力センサー、VVTセンサー、ガス濃度検知器、温度センサーなどの検知器・センサー用の接着剤や保護用ポッティング剤として好適であり、また、各種ガス、温水、薬品などに曝されるセンサーなどの保護用封止剤、インクジェットプリンター用の接着剤、プリンターヘッド用の接着剤・封止剤、レザープリンターや複写装置のロールやベルトのコーティング剤、各種回路基板の接着剤・ポッティング剤などにも好適に用いることができる。

【0062】

【発明の効果】

本発明の硬化性組成物によれば、耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、低温特性、低透湿性、電気特性に優れた硬化物を与えることができ、かつ比較的低温かつ短時間の加熱によって金属やプラスチック等幅広い種類の基材に対する良好な接着性を有する硬化物を与えることができる。

【0063】

【実施例】

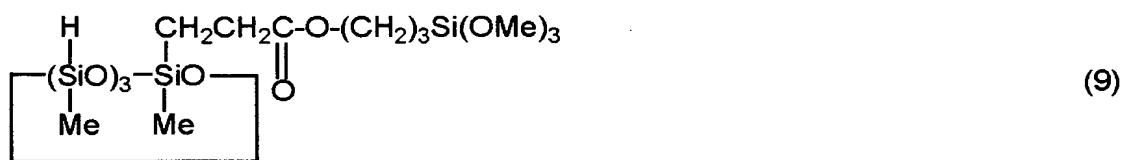
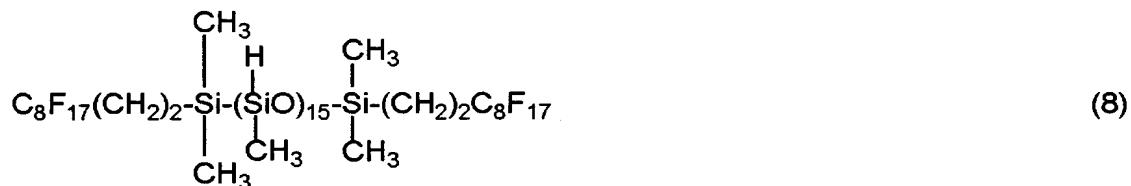
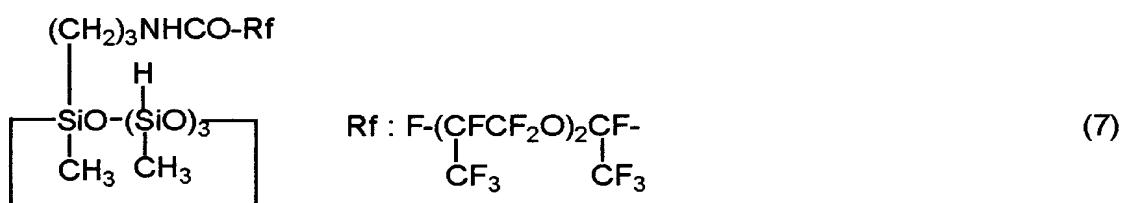
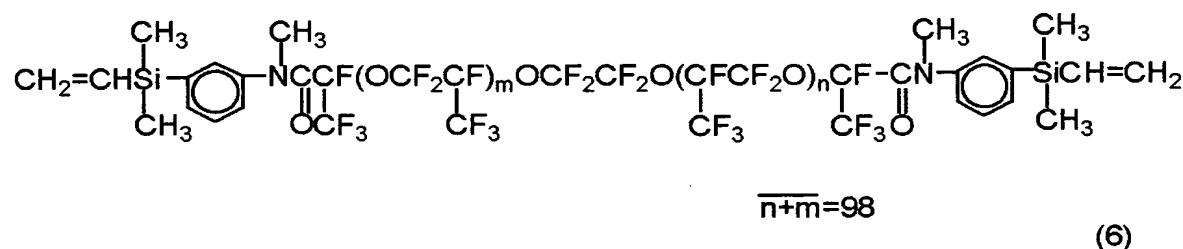
以下、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。また、粘度、接着力等は25℃における測定値を示す。

【0064】

【実施例1】

下記式(6)で示されるポリマー(粘度5, 600 cSt)100重量部にAerosil R976(Aerosil社)5重量部を配合した。さらに、エチニルシクロヘキサンオールの50%トルエン溶液0.3重量部、塩化白金酸のビニルシロキサン錯体のトルエン溶液(白金金属濃度0.5重量%)0.2重量部、下記式(7)で示される化合物1.7重量部、下記式(8)で示される化合物1.1重量部、下記式(9)で示される化合物1.0重量部を加え、混合して組成物を調製した。なお、Meはメチル基を示す。

【化28】



【0065】

次に、表1に記載の各種被着体の100mm×25mmのテストパネルをそれぞれの端部が10mmずつ重複するように厚さ1mmの上記で得た混合物の層を

はさんで重ね合わせ、100℃で1時間加熱することにより該混合物を硬化させ接着試験片を作製した。次いで、これらの試料について引張剪断接着試験（引張速度50mm/分）を行い、接着強度（剪断接着力）及び凝集破壊率を評価した。結果を表1に示す。

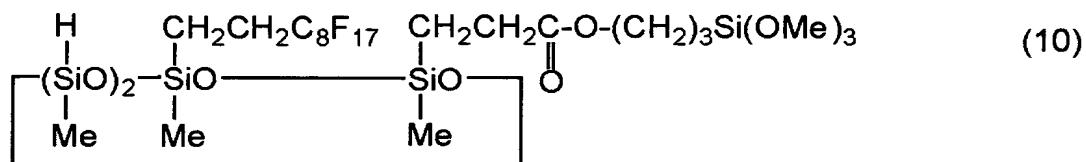
【0066】

【実施例2】

実施例1の式（9）で示される化合物の代わりに下記式（10）で示される化合物1.5重量部を用いた以外は、実施例1と同様の方法で組成物を調製し、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0067】

【化29】



【0068】

【実施例3】

実施例1のAerosil R976の代わりにヘキサメチルジシラザンで表面処理された煙霧質シリカ（BET比表面積180m²/g）を使用した以外は、実施例1と同様にして組成物を調製し、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

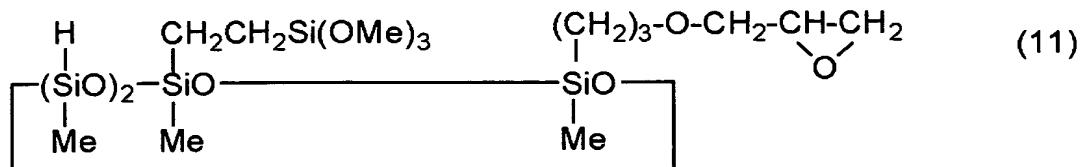
【0069】

【比較例1】

実施例1の式（9）で示される化合物の代わり下記式（11）で示される化合物1.0重量部を用いた以外は、実施例1と同様の方法で組成物を調製し、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0070】

【化30】



【0071】

【比較例2】

実施例1の式(9)で示される化合物の代わりに下記式(12)で示される化合物1. 0重量部を用いた以外は、実施例1と同様の方法で組成物を調製し、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【化31】



【0072】

【表1】

剪断接着力 (kgf/cm ²)	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
被着体	アルミニウム	15(100)	17(100)	13(100)	12(80)
	ステンレス鋼	14(100)	14(100)	12(100)	11(60)
	ニッケル	12(100)	13(100)	11(100)	8(0)
	PBT樹脂	12(100)	12(100)	11(100)	7(0)
	エポキシ樹脂	15(100)	14(100)	13(100)	10(50)

()内は凝集破壊率(面積%)を示す

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 (A) 1分子中に2個以上のアルケニル基を有するポリフルオロジアルケニル化合物

(B) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有する含フッ素オルガノハイドロジェンポリシロキサン

(C) 白金族化合物

(D) 疎水性シリカ粉末

(E) 1分子中に、ケイ素原子に結合した水素原子とケイ素原子に結合した
 $-CH_2CHR^2COO(CH_2)_aSiR_3^1$
 (R¹はアルコキシ基又はアルキル基、R²は水素原子又はメチル基、aは2~10の整数。)

で表される有機基とを有するオルガノシロキサン
 を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【効果】 本発明の硬化性組成物によれば、耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、低温特性、低透湿性、電気特性に優れた硬化物を与えることができ、かつ比較的低温かつ短時間の加熱によって金属やプラスチック等幅広い種類の基材に対する良好な接着性を有する硬化物を与えることができる。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
氏名 信越化学工業株式会社